

## VINYL CHLORIDE RESIN COMPOSITION

Patent Number: JP10036610

Publication date: 1998-02-10

Inventor(s): MOTOMURA SATORU;; SUGIURA TOMIYA;; NAKAGAWA HIDEKI;; OZAWA SHIGEYUKI

Applicant(s): ASAHI GLASS CO LTD

Requested Patent:  JP10036610

# 10

Application Number: JP19960199357 19960729

Priority Number(s):

IPC Classification: C08L27/06; C03C3/19; C08K3/22; C08L23/02; C08L25/02; C08L33/10; C08L33/20

EC Classification:

Equivalents:

### Abstract

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a vinyl chloride resin compsn. which is excellent in strength properties and moldability and exhibits an excellent resistance to deformation at high temps., leaving behind a strong residue retaining the original shape, by compounding a vinyl chloride polymer, glass fibers coated with a specific coating resin, and an inorg. substance.

**SOLUTION:** This compsn. contains 100 pts.wt. vinyl chloride polymer (A), 10-200 pts.wt. glass fibers (B) coated with a coating resin obtd. by melting a mixture contg. a polymer (a) miscible with polymer A, a crystalline polymer (b) immiscible with polymer A, and a peroxide, and 1-300 pts.wt. inorg. substance (C) having an m.p.-softening point lower than 800 deg.C. Pref. examples of polymer (a) are a copolymer obtd. from a vinyl cyanide monomer and an arom. vinyl monomer and an alkyl methacrylate polymer. An olefin polymer is pref. as polymer (b). Glass with a low m. p. is pref. as the inorg. substance.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-36610

(43)公開日 平成10年(1998)2月10日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 27/06	LEW		C 08 L 27/06	LEW
C 03 C 3/19			C 03 C 3/19	
C 08 K 3/22	KGM		C 08 K 3/22	KGM
C 08 L 23/02 25/02	LCJ LDU		C 08 L 23/02 25/02	LCJ LDU

審査請求 未請求 請求項の数13 OL (全14頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平8-199357

(22)出願日 平成8年(1996)7月29日

(71)出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72)発明者 本村 了

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 杉浦 富弥

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 中川 秀樹

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(74)代理人 弁理士 泉名 謙治

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 塩化ビニル系樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】強度物性、成形性に優れ、高温時の変形抑制効果を有し、形状を保持した強固な残渣を生成できる塩化ビニル系樹脂組成物を提供。

【解決手段】塩化ビニル系重合体Aと混和性の重合体、Aと非混和性である重合体、ペルオキシドを含む成分を溶融して得られる樹脂、またはAと混和性の重合連鎖とAと非混和性の重合連鎖を有する共重合体で被覆されたガラス繊維、A、融点～軟化点が800℃未満の無機物を含む組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】塩化ビニル系重合体(A)と、塩化ビニル系重合体(A)に混和性の重合体(a)、塩化ビニル系重合体(A)に非混和性でありかつ結晶性の重合体(b)およびペルオキシド(c)を含む成分を溶融して得られる被覆用樹脂で被覆した被覆ガラス繊維(B)と、融点～軟化点が800°C未満の無機物(C)とを含み、その含有割合が(A)100重量部に対し(B)10～200重量部、(C)1～300重量部である組成物。

【請求項2】被覆用樹脂が、重合体(a)、重合体(b)およびペルオキシド(c)と、さらにガラス繊維との密着性を向上させる単量体(d)、を含む成分を溶融して得られる樹脂である請求項1の組成物。

【請求項3】重合体(a)が、シアノ化ビニル系単量体と芳香族ビニル系単量体の共重合体またはメタクリル酸アルキルエステル系重合体である請求項1または2の組成物。

【請求項4】重合体(b)が、オレフィン系重合体である請求項1または2の組成物。

【請求項5】被覆用樹脂量は、被覆ガラス繊維(B)中において5～60重量%であり、塩化ビニル系重合体(A)100重量部に対して100重量部以下である請求項1～4のいずれかの組成物。

【請求項6】塩化ビニル系重合体(A)と、塩化ビニル

P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	15～43モル%
SO <sub>3</sub>	0.1～38モル%
Li <sub>2</sub> O	0～25モル%
Na <sub>2</sub> O	0～25モル%
K <sub>2</sub> O	0～25モル%
CaO	0～10モル%
SrO	0～10モル%
BaO	0～10モル%
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1～20モル%

遷移金属、Mg、Al、Sn、およびSbから選ばれる1種以上の元素の酸  
化物

1～55モル%（元素換算）

からなる請求項1の組成物。

【請求項13】さらに発煙抑制剤を含有してなる請求項1～12のいずれかの組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は強度物性、成形性に優れ、かつ高温時に優れた変形抑制効果を有し、形状を保持した強固な残渣を生成しうる難燃性塩化ビニル系樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】樹脂系材料は成形性が優れるため、種々の形状の成形物を得るための材料として多用されている。しかし、一般に樹脂系材料の多くは易燃性であり、火災時等の高温下では炭化したり消失して成形物の形状

系重合体(A)に非混和性の重合連鎖(X)および塩化ビニル系重合体(A)に混和性の重合連鎖(Y)を同一分子内に有する共重合体(e)の被覆用樹脂で被覆した被覆ガラス繊維(D)と、融点～軟化点が800°C未満の無機物(C)とを含み、その含有割合が(A)100重量部に対し(D)10～200重量部、(C)1～300重量部である組成物。

【請求項7】重合連鎖(X)が、オレフィン系単量体が重合した重合連鎖であり、重合連鎖(Y)がシアノ化ビニル系単量体と芳香族ビニル系単量体が共重合した重合連鎖またはメタクリル酸アルキルエステル系単量体が重合した重合連鎖である請求項6の組成物。

【請求項8】無機物(C)が、低融点ガラスである請求項1～7のいずれかの組成物。

【請求項9】低融点ガラスが、リン酸塩系ガラス、硫酸塩系ガラス、またはホウ酸塩系ガラスである請求項8の組成物。

【請求項10】低融点ガラスが、硫酸塩を含むリン酸塩系ガラスである請求項8の組成物。

【請求項11】硫酸塩を含むリン酸塩系ガラスの組成が、硫黄成分をSO<sub>3</sub>換算で0.1～38モル%含む請求項10の組成物。

【請求項12】硫酸塩を含むリン酸塩系ガラスの組成が本質的に、

は保持できない。また、樹脂系材料自体が難燃性であっても、特に熱可塑性の樹脂は融点以上または軟化点以上の温度で流動性をもつため、高温下ではその成形物は著しい変形を生じやすい。このように、樹脂系材料は防火性に劣るために建築分野の用途では使用範囲が限定されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】塩化ビニル樹脂は樹脂系材料中でも難燃性に優れる。しかし、熱可塑性のため融点以上または軟化点以上の温度で流動性をもち、高温下ではその成形物は著しい変形を生じやすい。無機質充填剤の粉末を配合した成形物においても、高温下における樹脂の流れを防止して成形物の変形を抑制することは困難である。樹脂中に分散している無機質充填剤の粉末

も、樹脂とともに流動してしまうためである。

【0004】この課題に対し、熱可塑性樹脂材料を高温下で架橋し、融点または軟化点以上の温度での流動性を抑え形状を保持する方法が知られている（特開平6-240083号）。しかし、この方法では成形温度で一部架橋反応が起こり、成形性を損ないやすい。

【0005】また、一般に樹脂系材料の難燃性を上げるために無機質充填剤が多量に添加されるが、これは、成形性と強度物性の低下を引き起す。特に塩化ビニル樹脂は他の熱可塑性樹脂と比較して溶融流動特性に劣るため、無機質充填剤を多量に添加した材料の成形は困難を極める。

#### 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は強度物性、成形性に優れ、かつ高温時に優れた変形抑制効果を有し、形状を保持した強固な残渣を生成する難燃性塩化ビニル系樹脂組成物の提供を目的とする下記の発明である。

【0007】塩化ビニル系重合体（A）と、塩化ビニル系重合体（A）に混和性の重合体（a）、塩化ビニル系重合体（A）に非混和性でありかつ結晶性の重合体（b）およびペレオキシド（c）を含む成分を溶融して得られる被覆用樹脂で被覆した被覆ガラス繊維（B）と、融点～軟化点が800°C未満の無機物（C）とを含み、その含有割合が100重量部に対し（B）10～200重量部、（C）1～300重量部である組成物。

【0008】塩化ビニル系重合体（A）と、塩化ビニル系重合体（A）に非混和性の重合連鎖（X）および塩化ビニル系重合体（A）に混和性の重合連鎖（Y）を同一分子内に有する共重合体（e）の被覆用樹脂で被覆した被覆ガラス繊維（D）と、融点～軟化点が800°C未満の無機物（C）とを含み、その含有割合が（A）100重量部に対し（D）10～200重量部、（C）1～300重量部である組成物。

【0009】本発明の基本的技術概念は、塩化ビニル系重合体、塩化ビニル系重合体に対して非混和性である重合体と塩化ビニル系重合体に対して混和性である重合体、およびガラス繊維から構成することを特徴としている。

【0010】塩化ビニル系重合体に非混和性である重合体と塩化ビニル系重合体に混和性である重合体は、

（1）非混和性の重合体に混和性の重合体を含む成分を溶融してグラフト重合等により得られる共重合体、または（2）非混和性の単独重合体となる単量体の重合連鎖に混和性の単独重合体となる単量体の重合連鎖を同一分子内に有する共重合体として使用することを特徴とする。

【0011】すなわち、塩化ビニル系重合体に非混和性の重合体に混和性の重合体を効率良く機能させるために、同一分子内にそれぞれの性質を含んだ重合体を用いる。

【0012】また、ガラス繊維は、基本的には塩化ビニル系重合体に混和性である熱可塑性の樹脂、または混和性の単独重合体となる単量体の重合連鎖を有する樹脂で被覆されていることが重要である。

【0013】塩化ビニル系重合体に混和性の樹脂として、塩化ビニルに混和性のある熱可塑性樹脂、上記（1）の共重合体または、上記（2）の共重合体をガラス繊維被覆用樹脂に用いることを特徴とする。

#### 【0014】

##### 【発明の実施の形態】

〔塩化ビニル系重合体（A）について〕本発明で用いられる塩化ビニル系重合体（A）は公知の製造法、すなわち懸濁重合法、乳化重合法、塊状重合法により得られる。塩化ビニル系重合体（A）の平均重合度は400～1500の範囲のものが好ましく、450～1000のものが特に好ましい。平均重合度が小さすぎると耐衝撃性、弾性率等の機械的特性や熱安定性の低下が認められ好ましくない。また、平均重合度が大きすぎると溶融流動性が著しく低下し成形があまりにも困難となるため好ましくない。

【0015】ここにいう塩化ビニル系重合体（A）とは、実質的に塩化ビニル系重合体であって、構成成分の60重量%以上が塩化ビニルに基づく重合単位で構成されていることを意味する。具体的には、塩化ビニル単独重合体、エチレン-塩化ビニル共重合体、酢酸ビニル-塩化ビニル共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体-塩化ビニル重合体のグラフト共重合体等が挙げられ、また後塩素化ポリ塩化ビニルも含まれ、これらの単独または2種以上の組合せのものが用いられる。

【0016】〔塩化ビニル系重合体（A）に混和性の重合体（a）について〕ここにいう混和性とは、熱力学的に安定な状態で塩化ビニル系重合体（A）に混和性重合体とが分子オーダーで混合されている状態、または界面になんらかの親和力が働き、安定なミクロ相分離状態となる性質を意味する。したがって、重合体（a）が塩化ビニル系重合体（A）の場合は、実質的に均一に混合される。また、重合体（a）が塩化ビニル系重合体（A）とある程度の混和性を有する場合は、塩化ビニル系重合体（A）の連続層中に、例えば粒子径0.01～10μmの粒子状態で安定に分散しうる。

【0017】すなわち、重合体（a）を含む被覆ガラス繊維を塩化ビニル系重合体（A）に配合し溶融混練させた場合、ガラス繊維を伴って速やかに塩化ビニル系重合体（A）に均一に分散しうる効果を示し、またマトリックスである塩化ビニル系重合体（A）との界面が親和力を有するため耐衝撃性、強度、弾性率および耐水性等の機械的強度を著しく向上させる効果を發揮しうる。

【0018】重合体（a）の分子量は特に制限はないが、分子量があまりに大きいと他の成分と混練性が不充分となり好ましくなく、平均分子量1000～4000

00が好ましい。

【0019】以下において、塩化ビニル系重合体(A)に非混和性の単独重合体となる单量体を单量体(m)といい、塩化ビニル系重合体(A)に混和性の単独重合体となる单量体を单量体(n)という。また、单量体から由来しきつ重合体を構成する単位を重合単位といい、また单量体(m)に由来する重合単位を重合単位(m)、单量体(n)に由来する重合単位を重合単位(n)という。また具体的な重合単位の名称は单量体の名称に「重合単位」を付して呼ぶ(例えば、「プロピレン重合単位」など)。

【0020】重合体(a)は、塩化ビニル系重合体(A)に混和性の重合単位(n)を含むものであるが、全体として重合体(a)が塩化ビニル系重合体(A)に混和性を示すかぎり、他の重合単位を含んでいてよい。他の重合単位としては、重合単位(n)と重合単位(m)以外のものやそれらのいずれとも判別しがたいものなどがある。重合体(a)は2種以上の重合単位(n)からなっていてもよく、重合単位(m)や他の重合単位を有する場合も同様である。

【0021】单量体(n)としては、塩化ビニル单量体、アクリル酸アルキルエステル系单量体などのアクリル酸系单量体、メタクリル酸アルキルエステル系单量体などのメタクリル酸系单量体、シアン化ビニル系单量体などが挙げられる。

【0022】シアン化ビニル系单量体は特に塩化ビニル系重合体(A)に混和性の高い重合体を形成するが、それのみの重合体は物性的に不充分であるので他の单量体と共に重合して重合体(a)を形成することが好ましい。

【0023】重合体(a)の具体例としては、前記の塩化ビニル系重合体(A)でもよく、シアン化ビニル系单量体と芳香族ビニル系单量体の共重合体、アクリル酸アルキルエ斯特系重合体、メタクリル酸アルキルエ斯特系重合体、酢酸ビニル系重合体などでもよい。

【0024】より具体的には、シアン化ビニル系单量体と芳香族ビニル系单量体の共重合体としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル系单量体とスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、クロロスチレン等の芳香族系ビニル系单量体との組合せの单量体を共重合してなる共重合体であり、その共重合体中のシアン化ビニル系单量体に基づく重合単位の割合は、5~80重量%が好ましく、10~50重量%が特に好ましい。

【0025】シアン化ビニル系重合単位の割合が少ないと、塩化ビニル系重合体(A)に対する混和性に乏しくなり、マトリックスである塩化ビニル系重合体(A)中で充分に分散しえず、得られる成形品の機械的強度が低下し、また、ガラス纖維との親和力が充分ではなく、得られる成形品の耐水性が悪化することとなり好ましくない。特に好ましいこの共重合体は、アクリロニトリル

スチレン共重合体である。

【0026】アクリル酸アルキルエ斯特系重合体およびメタクリル酸アルキルエ斯特系重合体としては、アルキル部分の炭素数が4以下である单量体の重合体が好ましい。アルキル部分の炭素数が5以上になると、その重合体は塩化ビニル系重合体(A)に対する混和性に乏しくなり、前記と同様の理由により好ましくない。特にメタクリル酸アルキルエ斯特系单量体が好ましい。

【0027】このメタクリル酸アルキルエ斯特系单量体の1種以上、このメタクリル酸アルキルエ斯特系单量体と他のメタクリル酸アルキルエ斯特系单量体との組合せ、このメタクリル酸アルキルエ斯特系单量体とメタクリル酸アルキルエ斯特系单量体以外の单量体との組合せが好ましい。具体的には、ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル、ポリメタクリル酸エチルなどが挙げられる。特に好ましい重合体はポリメタクリル酸メチルである。

【0028】酢酸ビニル系重合体としては、酢酸ビニル単独重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体が挙げられ、エチレン-酢酸ビニル共重合体については酢酸ビニル单量体に基づく重合単位の割合は10重量%以上が好ましい。10重量%未満では塩化ビニル系重合体(A)に対する混和性に乏しくなり、前記と同様の理由により好ましくない。

【0029】重合体(a)中でも、塩化ビニル系樹脂に配合した場合の熱変形温度に代表される耐熱性の観点からは、塩化ビニル系重合体(A)よりガラス転移温度が高いものがより好ましく、アクリロニトリル-スチレン共重合体またはポリメタクリル酸メチルが特に好ましい。

【0030】[塩化ビニル系重合体(A)に非混和性であり結晶性の重合体(b)について]重合体(b)は、塩化ビニル系重合体(A)との界面に親和力がなく、安定なミクロ相分離状態を形成しえない性質を有し、かつ結晶性を示すものである。ここにいう結晶性とは明確な結晶融点、例えば、DSC等の熱分析法により吸熱ピークを示すものであり、該温度にて急激に溶融粘度が低下する性質を持つものであり、必ずしも結晶化度100%を意味しない。

【0031】結晶融点としては塩化ビニル系重合体(A)の加工温度に近似する250°C以下であることが好ましく、特に200°C以下が好ましい。さらには、機械的強度、耐熱性の観点から下限値としては塩化ビニル系重合体(A)よりガラス転移温度が高いものが好ましく、80°C以上、特に100°C以上が好ましい。

【0032】被覆ガラス纖維を塩化ビニル系重合体(A)に配合し溶融混練させた場合、被覆用樹脂中の重合体(b)の部分が本質的に塩化ビニル系重合体(A)とは混和性がないために、塩化ビニル系重合体(A)の分子鎖に絡み合うことなく分子鎖上を滑る、いわゆる滑

性的な性質を示す。特に結晶融点が加工温度以下の場合には顕著である。したがって、系の溶融粘度を低下させることができ、成形性、表面外観性を著しく向上させる効果を発揮するとともに、混練から発生する剪断力を緩和させる結果、ガラスの破損を低減させ特に耐衝撃性を向上させる。

【0033】重合体(b)の分子量は特に制限はないが、分子量があまりに大きいと他の成分と混練性が不充分となり好ましくなく、平均分子量1000~400000が好ましい。

【0034】重合体(b)は、重合単位(m)を含むものであるが、全体として重合体(b)が塩化ビニル系重合体(A)に非混和性を示すかぎり重合単位(n)や他の重合単位を含んでいてもよい。重合単位(m)は、塩化ビニル系重合体(A)と実質的に非混和性である重合単位であれば限定されず、例えば、エチレン、プロピレン、その他 $\alpha$ -オレフィンの単独重合体またはこれらの单量体の組合せが挙げられる。具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレンが好ましく、ポリブロピレンが特に好ましい。

【0035】〔重合体(a)と重合体(b)の配合割合について〕重合体(a)と重合体(b)の配合割合としては、両者の合計に対して前者が5~95重量%、後者が5~95重量%の範囲であり、前者が20~80重量%、後者が20~80重量%の範囲が特に好ましい。いずれか一方の割合が5重量%未満では、前述の重合体(a)と重合体(b)のいずれかの効果を発揮しない。

【0036】〔ペルオキシド(c)について〕ペルオキシド(c)は、熱により分解し遊離ラジカルを発生するものであり、公知の有機過酸化物が使用できる。具体的には、以下のものが例示できる。

【0037】シクロヘキサンペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド等のケトンペルオキシド類、1,1,3,3-テトラメチルブチルヒドロペルオキシド、t-ヘキシリヒドロペルオキシド等のヒドロペルオキシド類、ジクミルペルオキシド、1,3-ビス(t-ブチルペルオキシソプロピル)ベンゼン等のジアルキルペルオキシド類、ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド等のジアシルペルオキシド類、ジイソプロピルペルオキシジカーボネート、ジ-*n*-ブロピルペルオキシジカーボネート等のペルオキシジカーボネット類、その他、ペルオキシエステル類、ペルオキシケタール類等。

【0038】分解温度としては、被覆用樹脂を得る温度条件下に遊離ラジカルを発生するものであり、条件により異なるが、10時間半減期温度が70~150℃の範囲のものが取扱い上好ましい。溶融時にこれらペルオキシドより発生した遊離ラジカルは、以下のような作用が期待できる。

【0039】(1) 重合体(a)および/または重合体(b)に対して分子鎖の切断を引き起こし、系の溶融粘度を低減させガラス繊維への含浸性を向上させる。

(2) 同時に重合体(a)と重合体(b)からの水素等の引抜き反応により、分子鎖に新たに発生するラジカルを起点として重合体(a)と重合体(b)との反応による生成すると考えられる共重合体が、残存する重合体(a)と重合体(b)の相溶化剤として作用し、混合を容易にする。

(3) 後述の单量体(d)が共存する場合には、单量体(d)、重合体(a)および/または重合体(b)に新たに発生するラジカルを起点として反応し、ガラス繊維と強固に密着しうる共重合体を生成せしめるものである。特に、重合体(b)がポリブロピレンの場合にはこれらの作用が顕著である。

【0040】重合体(a)、重合体(b)およびペルオキシド(c)を含む成分を溶融して得られる被覆用樹脂をガラス繊維に被覆するとき、ガラス繊維への含浸を容易にするため、溶融状態の被覆用樹脂の溶融粘度は1000ポイズ以下が好ましい。

【0041】重合体(a)、重合体(b)およびペルオキシド(c)を含む成分には、種々の配合剤を配合してもよい。例えば、後述のようなシランカップリング剤や潤滑剤などのガラス繊維用の表面処理剤を配合できる。

【0042】ペルオキシドの添加量は、溶融状態の被覆用樹脂の溶融粘度に応じて決定すればよい。添加量が多くなると反応が複雑になり、作業性、安全性、経済性の点からも好ましくない。重合体(a)および重合体(b)の合計100重量部に対して0.1~10重量部の範囲が好ましい。

【0043】〔ガラス繊維との密着性を向上させる单量体(d)について〕单量体(d)は、ガラス繊維と塩化ビニル系重合体(A)の密着性を向上させ本発明組成物の物性を向上させるために、重合体(a)、重合体(b)およびペルオキシド(c)とともに使用できる。すなわち、ペルオキシド(c)より発生する遊離ラジカルの作用により、单量体(d)は重合体(a)および/または重合体(b)と反応し、ガラス繊維と強固に密着しうる共重合体を生成せしめる。

【0044】单量体(d)は官能基を含有するビニル单量体であることが好ましい。官能基としては、例えば、エポキシ基、カルボキシル基、カルボン酸無水物基、アミノ基、加水分解性基結合シリル基、アミド基、ヒドロキシル基などが挙げられ、特にエポキシ基、カルボキシル基、カルボン酸無水物基が好ましい。

【0045】エポキシ基含有ビニル单量体としては、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、イタコン酸グリシジル等のグリシジルエステル類またはビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル等のグリシジルエーテル類などが挙げられ、特にメタクリル酸

グリシジルやビニルグリシジルエーテルが好ましい。  
【0046】カルボキシ基含有ビニル单量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸などが挙げられ、特にメタクリル酸やマレイン酸が好ましい。

【0047】カルボン酸無水物基含有ビニル单量体としては、重合性不飽和基を有する多価カルボン酸の無水物であり、無水マレイン酸、イタコン酸無水物、エンディック酸無水物などの不飽和多価カルボン酸無水物が挙げられ、特に無水マレイン酸が好ましい。

【0048】单量体(d)は、多すぎると重合体(a)、重合体(b)に対して副次的な反応を起こしやすく、また架橋反応により網目構造を形成する結果、不溶融となりガラス繊維の分散性を著しく損ない好ましくない。したがって、使用する量は、重合体(a)、重合体(b)およびペルオキシド(c)を含む成分の合計100重量部に対して0.1~20重量部が適量である。

【0049】〔共重合体(e)について〕共重合体(e)は、単独でガラス繊維を被覆できる。さらに、重合体(a)、重合体(b)およびペルオキシド(c)とともに使用できる。この場合、さらに前記单量体(d)をも併用できる。共重合体(e)の構成成分である重合連鎖(X)は重合体(b)と同様に塩化ビニル系重合体(A)に非混和性の性質を有し、重合連鎖(Y)は重合体(a)と同様に塩化ビニル系重合体(A)に混和性の性質を有するため、実質的には前記重合体(a)と重合体(b)を1分子中に有する構造体である。したがって、重合体(a)と重合体(b)が部分的に反応して生じると考えられる共重合体は、共重合体(e)と本質的に同一の構造体であると考えられる。

【0050】しかし、重合体(a)と重合体(b)は、塩化ビニル系重合体(A)に対して全く逆の性質を有し、両者は本質的には混和性に乏しく、またガラス繊維を被覆する際に両者の溶融粘度の差が著しく異なる場合には、益々、均一に混合しうることが困難となり、ガラス繊維を被覆した状態がきわめて不均一となり特性に対する再現性が低下する場合がある。

【0051】したがって、選択される重合体(a)と重合体(b)の組合せにより上記の現象が顕著である場合には、被覆用樹脂を得るために共重合体(e)を使用することにより重合体(a)と重合体(b)の相溶化剤として作用させ、溶融混練初期においてきわめて容易に均一混合できる。

【0052】この場合、重合連鎖(X)が重合体(b)と同一構造であり、また重合連鎖(Y)が重合体(a)と同一構造であることがこうした作用を顕著に発揮しうる点で一層好ましい。したがって、大量に使用する必要はなく、重合体(a)、重合体(b)およびペルオキシド(c)からなる成分の合計100重量部に対して、0.1~20重量部が適量である。単独でガラス繊維を

被覆する場合は、被覆ガラス繊維に対して5~60重量部が適量である。

【0053】共重合体(e)中の重合連鎖(X)の長さは塩化ビニル系重合体(A)に非混和性を示すかぎり特に限定されない。同様に重合連鎖(Y)の長さも塩化ビニル系重合体(A)に混和性を示すかぎり特に限定されない。しかし、塩化ビニル系重合体(A)に非混和性の重合体を構成する重合単位に混和性の重合体を構成する重合単位とが交互に重合した重合体は共重合体(e)として好ましくなく、両重合単位がランダムに重合した重合体も共重合体(e)として好ましくない。

【0054】したがって、共重合体(e)としては重合連鎖(X)と重合連鎖(Y)をそれぞれ1以上有するブロック共重合体またはグラフト共重合体が好ましく、重合連鎖(X)が重合体(b)と同一構造であり、また重合連鎖(Y)が重合体(a)と同一構造である組合せがより好ましい。グラフト共重合体の場合、重合連鎖(X)は幹連鎖と枝連鎖のいずれであってもよい。しかし、重合連鎖(X)が幹連鎖で重合連鎖(Y)が枝連鎖であるグラフト共重合体が発明の効果や製造の容易などの面で好ましい。

【0055】共重合体(e)を構成する重合連鎖(X)と重合連鎖(Y)との割合は、前者が5~95重量%、後者が5~95重量%の範囲であり、前者が20~80重量%、後者が20~80重量%の範囲が特に好ましい。

【0056】上記の範囲では、重合体(a)と重合体(b)に対する相溶化剤としての効果を発揮し好ましい。共重合体(e)の分子量は特に制限ではなく、平均分子量で1000~400000が好ましく、2000~200000が特に好ましい。

【0057】〔重合連鎖(X)の具体例について〕重合連鎖(X)は重合単位(m)を含む連鎖からなる。相対的に少量の单量体(n)や他の单量体が单量体(m)と共に重合されてもよい。しかし、重合連鎖(X)としては実質的に1種以上の单量体(m)のみから形成される重合連鎖が好ましく、重合体(b)と同一の構造を有しているものがより好ましい。したがって、单量体(m)としては、重合体(b)において記したようにエチレン、プロピレンが好ましく、プロピレンが特に好ましい。

【0058】〔重合連鎖(Y)の具体例について〕重合連鎖(Y)は重合単位(n)を含む連鎖からなり、单量体(m)や他の单量体が单量体(n)と共に重合されてもよい。形成される重合連鎖(Y)としては、実質的に重合体(a)と同一の構造を有するような单量体(n)または单量体(n)と单量体(m)の組合せから選択されるものがより好ましい。したがって、单量体(n)としては、重合体(b)において記したように、塩化ビニル单量体、アクリル酸アルキルエステル系单量体などのアクリル酸系单量体、メタクリル酸アルキルエステル系单

量体などのメタクリル酸系单量体、シアン化ビニル系单量体などが挙げられる。

【0059】重合連鎖( Y )を形成する单量体としては、アクリロニトリルースチレンの組合せ、メタクリル酸メチルが特に好ましい。

【0060】シアン化ビニル系重合単位と芳香族ビニル系重合単位からなる重合連鎖( Y )において、シアン化ビニル系重合単位の割合は重合体( a )と同じく、重合連鎖( Y )中5~80重量%が好ましく、10~50重量%が特に好ましい。

【0061】共重合体( e )の製造法は特に限定されず、公知の方法等を採用できる。例えば、单量体( m )の1種以上を重合させた重合体にベンゾイルペルオキシド、ジクミルペルオキシド等のラジカル発生剤を使用し、所定の温度、例えば150~250°Cで单量体( n )の1種以上を反応せしめ、グラフト共重合体とする方法が挙げられる。重合反応は必要に応じてトルエン、キシレン等の溶剤を使用できる。

【0062】また、单量体( m )の1種以上をリビング重合させた後、続いて、单量体( n )の1種以上を反応させ、ブロック共重合体を直接的に得る方法、または、单量体( m )の1種以上を重合させた重合体、および单量体( n )の1種以上を重合させた重合体を別々に重合させ、各重合体の末端の一方にカルボキシル基またはイソシアネート基、他方に水酸基またはアミノ基を導入し変性した重合体を反応させて共重合体( e )を得る方法等が挙げられる。

【0063】〔被覆ガラス繊維について〕ガラス繊維としては、ロービング状、チョップドストランド状などの比較的長いガラス繊維を用いることが好ましい。特に市販のロービング状のガラス繊維が好ましい。ガラス繊維径は1~20μmであることが好ましい。

【0064】さらに、ガラス繊維は、カップリング剤、フィルムフォーマー、潤滑剤、その他の表面処理剤による通常の表面処理が施されていてもよい。例えばカップリング剤としては、シランカップリング剤と呼ばれる加水分解性基がケイ素原子に結合したシラン化合物がある。具体的なシランカップリング剤としては、例えば以下のようない化合物がある。

【0065】 $\gamma$ -メタクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリルオキシプロピルメチルジエトキシシラン等のメタクリルシラン系化合物、 $\gamma$ -アグリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のエポキシシラン系化合物、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- $\beta$ -アミノエチル- $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノシラン系化合物、ビニルトリメトキシシラン等のビニルシラン系化合物、 $\gamma$ -クロロプロピルトリメトキシシラン等のクロロシラン系化合物。

【0066】被覆用樹脂によるガラス繊維への被覆方法は特に限定されない。通常は、重合体( a )、重合体

( b )およびペルオキシド( c )を含む成分を溶融混合して、溶融状態の被覆用樹脂を形成し、その溶融状態の被覆用樹脂をガラス繊維に被覆する方法を用いる。被覆用樹脂を一旦冷却し、再度溶融して被覆に用いることができる。

【0067】好ましくは、溶融状態の被覆用樹脂が入った樹脂槽にロービング状のガラス繊維を連続的に通過させることにより、ガラス繊維に被覆用樹脂を含浸、被覆させ、その後切断する方法がとられる。この際、重合体( a )、重合体( b )およびペルオキシド( c )を含む成分を予め加熱前に混合し、押出機を用いて適当な温度にて溶融混練させ、被覆用樹脂槽に導入させる方法が連続生産の観点より好ましい。

【0068】この場合の押出量は被覆用樹脂槽に供給されるガラス繊維の量により決定され、被覆用樹脂槽の温度は被覆用樹脂の溶融状態での溶融粘度が1000ポイズ以下、特に500ポイズ以下、になるように調整されることが好ましい。被覆用樹脂の溶融粘度が1000ポイズ超では、被覆用樹脂がロービング状のガラス繊維への含浸が困難となり、被覆ガラス繊維を塩化ビニル系重合体( A )に配合した場合、ガラス繊維の分散が不充分となり、機械的強度の向上が認められず、該成形品の表面外観等が著しく損なわれるため好ましくない。

【0069】熱可塑性樹脂によるガラス繊維の被覆方法は、例えばガラス繊維の存在下該樹脂の单量体を重合する方法、溶融状態の該樹脂をガラス繊維に含浸させる方法、または該樹脂の溶液もしくはエマルジョンを含浸させた後に脱溶剤する方法が挙げられるが、ガラス繊維の存在下で单量体を重合する方法が特に好ましい。

【0070】具体的には、チョップドストランド状のガラス繊維を用いる場合、ガラス繊維と单量体を共存させて懸濁重合を行う。一方、ロービング状のガラス繊維を用いる場合、溶融状態の樹脂槽にガラス繊維を連続的に通過させることにより、ガラス繊維に樹脂を含浸させ、切断する方法が好ましい。

【0071】上記方法により得られた被覆ガラス繊維は、1~50mmの長さであることが取扱上好ましく、より好ましくは1~20mmである。

【0072】組成物中の被覆ガラス繊維( B )、( D )の配合量は、塩化ビニル系重合体( A )100重量部に対し10~200重量部である。10重量部未満では、塩化ビニル系樹脂の諸性質の強化、改良を充分達成できず、200重量部超では、ガラス繊維添加効率がそれほど向上せず、逆に成形性が極端に低下する。

【0073】被覆ガラス繊維中の被覆用樹脂量は、被覆ガラス繊維中において5重量%以上であることが好ましい。被覆用樹脂の量が5重量%未満では、ガラス繊維が完全に被覆されず、塩化ビニル系重合体と混練の際、ガラス繊維の分散性および塩化ビニル系重合体との密着性

が不充分となりやすい。また、被覆用樹脂の量が多すぎると、組成物中の全重合体成分に対する被覆樹脂の割合が高くなり、物性低下や経済性の面で不利となる。被覆用樹脂の量は60重量%以下、特に40重量%以下、であることが好ましい。

【0074】本発明組成物中のガラス繊維の量は、塩化ビニル系重合体(A)100重量部に対してガラス繊維は5~100重量部であることが好ましい。5重量部未満では、塩化ビニル系樹脂の諸性質の強化、改良を充分には達成できず、100重量部超では、ガラス繊維添加効率がそれほど向上せず、逆に成形性が極端に低下する。組成物中のガラス繊維を被覆した被覆用樹脂の量としては、塩化ビニル系重合体100重量部に対して100重量部以下、特に60重量部以下となる量が好ましい。

【0075】〔融点~軟化点が800°C未満の無機物(C)について〕融点~軟化点が800°C未満の無機物は、繊維状成分のバインダーとして作用し、強固な残渣を生成するのに有効である。融点~軟化点が800°C未満の無機物としては、いわゆる低融点ガラスが好ましく採用される。

【0076】また、この無機物を2種以上併用でき、その場合、融点~軟化点は異なっていてもよい。融点~軟化点が比較的低い無機物と、融点~軟化点が比較的高い無機物とを併用してもよい。

【0077】組成物中の融点~軟化点が800°C未満の無機物の割合は、1~300重量部である。この無機物が1重量部未満では、強固な残渣を生成しえず、300

$P_2O_5$	15~43モル%
$SO_3$	0.1~38モル%
$Li_2O$	0~25モル%
$Na_2O$	0~25モル%
$K_2O$	0~25モル%
$CaO$	0~10モル%
$SrO$	0~10モル%
$BaO$	0~10モル%
$B_2O_3$	0.1~20モル%
遷移金属、Mg、Al、Sn、およびSbから選ばれる1種以上の元素の酸化物	1~55モル% (元素換算)

からなることが好ましい。

【0082】ここでいう「本質的」とは、上記成分をガラス組成全量に対し、96モル%以上含有することをいい、本発明の効果を損なわない範囲で、他に微量成分を添加できる。

【0083】 $P_2O_5$ の含有量が上記範囲より少ないと、融点が高くなり難燃効果が低下し、多いと耐水性が低下する傾向がある。

【0084】また、 $B_2O_3$ は、温度上昇に伴う急激な粘度低下を防止し、繊維状成分のバインダーとして機能するのに必要である。含有量が20モル%超では耐水性

重量部超では、組成物の成形が困難となる。

【0078】低融点ガラスとしては、フリットと呼ばれる非晶質低融点ガラスや結晶化ガラスなどが採用される。具物的には、ホウ酸塩系ガラス、リン酸塩系ガラス、硫酸塩系ガラス、テルライドガラス、カルコゲナイトガラス、鉛系ガラスなどが挙げられる。

【0079】 $B_2O_3-PbO-ZnO$ 、 $B_2O_3-PbO-SiO_2$ 、 $ZnO-B_2O_3-PbO$ 、 $ZnO-B_2O_3-SiO_2$ などのホウ酸塩系ガラス、カリウム、ナトリウム、亜鉛、ニッケル、マンガン、銅、バナジウム等の金属の硫酸塩を含む硫酸塩系ガラス、および、 $P_2O_5-Al_2O_3-B_2O_3$ 、 $P_2O_5-Al_2O_3-Li_2O$ 、 $P_2O_5-ZnO-Li_2O$ 、 $P_2O_5-ZnO-Na_2O$ 、 $P_2O_5-ZnO-K_2O$ 、 $P_2O_5-SnO-ZnO$ などのリン酸塩系ガラスが好ましい。

【0080】特に硫酸塩を含んだリン酸塩系ガラスが好ましく、ガラス中の硫黄成分は $SO_3$ 換算で0.1~38モル%が好ましい。硫酸塩は塩化ビニル樹脂の難燃性を向上させるのに有効であり、燃焼時の発煙量を大幅に低減する。しかし、過度の添加は低融点ガラスの耐水性を低下させるため、38モル%以下とされる。より充分な耐水性を確保するには、20モル%以下であることが好ましい。また、0.1モル未満では、発煙抑制効果が少ない。

【0081】硫酸塩を含んだリン酸塩系低融点ガラスの具体的な組成は、本質的に、

が低下するおそれがある。0.1モル未満では粒度が低下して流動するために成形物の形状保持ができなくなるおそれがある。

【0085】 $Li_2O$ 、 $Na_2O$ 、 $K_2O$ は必須ではないが、融点調整剤としてそれぞれ25モル%以下の量を含有してもよい。 $CaO$ 、 $SrO$ 、 $BaO$ は必須ではないが、粘度調整剤としてそれぞれ10モル%以下の量を含有してもよい。

【0086】遷移金属、Mg、Al、Sn、およびSbから選ばれる1種以上の元素の酸化物の含有量は、1モル%未満では樹脂を難燃化する効果が充分でなく、55

モル%超では、ガラス質を形成しにくくなる。充分な難燃効果を得るために、10モル%以上であることが好ましい。ここで、「元素換算」とは、金属元素に換算したモル数であることを示す。たとえばZnO、FeO、CuOに換算して1～55モル%であり、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に換算して0.5～27.5モル%である。

【0087】ここでいう遷移金属元素には、例えば、Y、Zr、Cr、Mo、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Pb等がある。このうち、第一遷移金属元素と呼ばれるSc、Ti、V、Cr、Mn、Te、Co、Ni、Cu、Znが効果的な難燃性付与の観点から好ましく、とりわけZn、Fe、Cuが好ましい。

【0088】本発明の組成物は、さらに発煙抑制剤が配合されうる。発煙抑制剤としては、無機質成分の1種である無機化合物が好ましい。また、有機金属錯体などの他の発煙抑制剤も使用できる。発煙抑制剤の配合量は、組成物全体で1～30重量%が好ましい。

【0089】発煙抑制剤としては、例えば、金属水酸化物としては水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、塩基性炭酸マグネシウム、塩基性硫酸マグネシウムなどが挙げられる。ホウ酸塩としては、ホウ酸亜鉛、ホウ酸マグネシウム、ホウ酸マンガン、ホウ酸バリウム、ホウ酸アルミニウム、ホウ砂などが挙げられる。ケイ酸塩としては、ケイ酸カルシウム、ケイ酸ジルコニウムなどが挙げられる。有機金属錯体としては、フェロセン、ビス(アセチルアセトナト)銅、ビス(ジメチルグリオキシモ)銅、ビス(8-ヒドロキシキノリノ)銅、ビス(サリシルアルデヒド)銅などが挙げられる。また、アンチモン、モリブデン、ジルコニウム、ニッケル、チタン、鉄、カルシウム、リチウム、亜鉛およびコバルトから選ばれる金属の酸化物、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩が挙げられる。

【0090】特に好ましい発煙抑制剤は、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、塩基性硫酸マグネシウム、ホウ酸塩、フェロセン、およびモリブデン、ジルコニウム、カルシウム、リチウム、亜鉛および鉄から選ばれる金属の酸化物、炭酸塩である。

【0091】本発明の組成物は成形に供される成形用組成物として用いられることが好ましい。すなわちその組成物単独で、または、さらに各種配合剤を添加して成形に供される。この組成物の成形方法としては、熱可塑性樹脂一般に適用される射出成形、押出成形、プレス成形、カレンダ成形等の方法が挙げられる。具体的には、組成物の各パウダーまたはペレットをヘンシェルミキサーなどを用いてブレンドし、単軸または2軸押出機などで150～180°Cで溶融混練し、成形物を得る。特に、押出成形による成形物の製造に用いられる。

【0092】本発明の組成物には、公知の各種配合剤、すなわち、塩化ビニル系樹脂用安定剤、耐衝撃改良剤、

滑剤、顔料、帯電防止剤、老化防止剤、充填剤、発泡剤、難燃剤等を必要に応じて使用できる。これら配合剤の代表的なものとしては、以下のものが挙げられる。

【0093】ジブチル錫メルカプチド、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジステアレート等の有機錫系熱安定剤、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛等の脂肪族カルボン酸塩類の安定剤、無機安定剤、エポキシ化大豆油等のエポキシ化合物、有機リン酸塩、有機亜リン酸塩等の安定剤、MBS樹脂やアクリルゴム等の耐衝撃改良剤、ワックス、金属石鹼類、ステアリン酸等高級脂肪酸の滑剤、フェノール系抗酸化剤、ホスファイト系安定剤、紫外線吸収剤等の老化防止剤、カーボンブラック、水和ケイ酸カルシウム、シリカ、炭酸カルシウム等の充填剤等。

【0094】これら配合剤の全量は、充填剤を除いて塩化ビニル系重合体100重量部に対して50重量部以下が好ましい。また、充填剤を含めてもこれら配合剤の全量は塩化ビニル系重合体100重量部に対して100重量部以下が好ましい。

【0095】本発明の組成物の成形物の形状は特に限定されないが、各種断面形状を有する板状物、棒状物、管状物などの押出成形形物であることが好ましい。またその用途としては、例えば、屋根、庇、雨樋等の屋根関連部材、サイディング材、デッキ材、フェンス等の外装外壁部材、窓枠、ドア、門扉等の開口部関連部材、内壁材、床材、天井材、廻り縁、額縁、幅木、階段、手すり等の内装関連部材、その他の建築部材や建装品、家具材、防災ドロフト、看板などがある。

【0096】

【実施例】以下に本発明を実施例(例1～11)および比較例(例12～16)により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。なお量を示す「部」は重量部をいう。

【0097】〔塩化ビニル系重合体(A)の準備〕部分ケン化ポリビニルアルコール(日本合成化学製ゴーセノールKH-20)3部、アゾビスイソブチロニトリル0.5部、および純水3000部を加圧反応型反応器中に加え、窒素ガスで置換後、塩化ビニル单量体1000部を仕込んだ。65°Cで6時間反応させたのち、未反応の单量体を回収し、次いで脱水乾燥し、粉末状の重合体950部を得た。得られた重合体の重合度は800であった。以下これを重合体A<sub>1</sub>とする。

【0098】〔共重合体(e)の準備〕ポリプロピレン60部、イルガノックス1010(チバガイギー製酸化防止剤)0.1部、ジクミルペルオキシド1部、アクリロニトリル10部およびステレン30部を窒素雰囲気下、170°Cで2時間重合を行った。重合終了後、アセトンで充分に洗浄し、乾燥させて、共重合体を生成させた。

【0099】得られた共重合体はプロピレン重合単位か

らなる連鎖とアクリロニトリル重合単位ースチレン重合単位からなる共重合連鎖とから構成されるグラフト共重合体であった。プロピレン重合単位からなる連鎖は70重量%、アクリロニトリル重合単位ースチレン重合単位からなる共重合連鎖は30重量%であり、そのうちアクリロニトリル重合単位とスチレン重合単位との重量比は28/72であった。以下これを共重合体( $e_1$ )とする。

【0100】〔被覆ガラス繊維の準備〕被覆ガラス繊維に用いられる成分は次の通りである。

【0101】(a<sub>1</sub>)アクリロニトリルースチレン共重合体(アクリロニトリル含量28重量%、メルトイソックス(以下、MIという)25g/10分)、(b<sub>1</sub>)ポリプロピレン(結晶融点:165°C、MI:13g/10分)、(c<sub>1</sub>)ジクミルペルオキシド(10時間半減期温度:117°C)、(d<sub>1</sub>)無水マレイン酸、(e<sub>1</sub>)上記共重合体 $e_1$ 。

【0102】(1)上記の成分(a<sub>1</sub>)40部、成分(b<sub>1</sub>)60部、成分(c<sub>1</sub>)2.5部をヘンシェルミキサを用いてブレンドし、続いて、50mm単軸押出機を用いて、シリンド温度250°C、ダイス温度300°C、回転数75 rpmで押し出し、300°Cに保持させた被覆用樹脂槽に供給した。成分(a<sub>1</sub>)、(b<sub>1</sub>)、(c<sub>1</sub>)による被覆用樹脂の溶融粘度は、長さ2.5mm、径0.25mmのキャビラリを用い、300°C、剪断速度1000sec<sup>-1</sup>で測定したところ95ポイズであった。一方、繊維径13μmのローピング状のガラス繊維を溶融した被覆用樹脂槽に連続的に通過させ、モノフィラメント間に被覆用樹脂を含浸させた後、径2.2mmのダイスに通過させることにより過剰量の樹脂を除去し、樹脂成分とガラス繊維の重量比を30/70に調整した。得られた被覆ガラス繊維をロータリカッタにより長さ6mmに切断した。以下これを被覆ガラス繊維(B<sub>1</sub>)とする。

【0103】(2)(B<sub>1</sub>)を得たのと同様の製造方法で成分(a<sub>1</sub>)、(b<sub>1</sub>)、(c<sub>1</sub>)を表1に示す割合による被覆用樹脂をガラス繊維ローピングに含浸させ切断後、長さ6mm、樹脂成分とガラス繊維の重量比が30/70の被覆ガラス繊維(B<sub>2</sub>)を得た。これら被覆用樹脂の溶融粘度(ポイズ)を表1に示す。

【0104】(3)(B<sub>1</sub>)を得たのと同様の製造方法で成分(a<sub>1</sub>)、(b<sub>1</sub>)、(c<sub>1</sub>)に、さらに上記の成分(d<sub>1</sub>)を加えた表1に示す割合による被覆用樹脂をガラス繊維ローピングに含浸させ切断後、長さ6mm、樹脂成分とガラス繊維の重量比が30/70の被覆ガラス繊維(B<sub>3</sub>)を得た。これら被覆用樹脂の溶融粘度(ポイズ)を表1に示す。

【0105】(4)(B<sub>1</sub>)を得たのと同様の製造方法で(e<sub>1</sub>)の被覆用樹脂をガラス繊維ローピングに含浸させ切断後、長さ6mm、樹脂成分とガラス繊維の重量

比が30/70の被覆ガラス繊維(D<sub>1</sub>)を得た。

【0106】なお、比較として成分(a<sub>1</sub>)、(b<sub>1</sub>)、(c<sub>1</sub>)のいずれかを用いないで(B<sub>1</sub>)を得たのと同様の製造方法で被覆ガラス繊維(E<sub>1</sub>)、(E<sub>2</sub>)を得た。これら被覆用樹脂の溶融粘度を表1に示す。

【0107】〔低融点ガラス(C)の準備〕低融点ガラスの原料として、リン酸源にはH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、リチウム源にはLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、ナトリウム源にはNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、カリウム源にはK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、カルシウム源にはCaCO<sub>3</sub>、アルミニウム源にはAl(OH)<sub>3</sub>、ケイ素源にはSiO<sub>2</sub>、ホウ素源にはB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、チタン源にはTiO<sub>2</sub>、亜鉛源、鉄源、イオウ源、フッ素源にはそれぞれ金属の酸化物および/または硫酸塩、またはフッ化物を用いた。

【0108】これらを所定の割合で混合し得られたスラリーを125°Cで12時間乾燥後、白金坩堝に移し1100°Cで30分間加熱した。得られた融液をステンレス製ローラに流し込んで冷却しガラスフレークとし、さらにボールミルで90分間粉碎後、100メッシュのふるいにかけ粉末状ガラスを得た。得られた低融点ガラスをそれぞれ(C<sub>1</sub>)～(C<sub>5</sub>)とし、各組成を表2に示す(単位:モル%)。

【0109】ZnSO<sub>4</sub> 50モル%、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 25モル%、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 25モル%を混合し、白金坩堝中で550°Cで1時間加熱した。得られた融液を(C<sub>1</sub>)～(C<sub>5</sub>)同様に冷却、粉碎し、得られた粉末状ガラスを(C<sub>6</sub>)とする。

【0110】〔例1〕重合体A<sub>1</sub>、被覆ガラス繊維B<sub>1</sub>、低融点ガラスC<sub>1</sub>を表3に示す量(単位:部)およびジブチル錫メルカプチド3部、およびステアリン酸0.5部を配合し、ヘンシェルミキサを用いてブレンドした。続いて、L/D=2.5、圧縮比=2.2の30mm単軸押出機を用いて、シリンド温度180°C、ダイス温度185°C、回転数20 rpmで厚み3mm、幅30mmの平板を押出成形した。

【0111】押出成形性および得られた平板のガラス繊維分散性、表面外観、各種物性は以下に示す方法により評価、測定した。また難燃性は平板を電気炉で室温から800°Cまで20分間で昇温させ、変形の程度、残渣の強度を評価した。発煙性の評価はNBS発煙性試験装置(東洋精機製作所製)を使用して行った。結果を表3に示す。

【0112】押出成形性:スクリュー負荷指標(単位:アンペア)、吐出量(単位:g/分)にて評価。

ガラス繊維分散性:目視より3段階評価、○:ガラス繊維束全くなし、△:ガラス繊維束多少有り、×:ガラス繊維束多い。

表面外観:目視より3段階評価、○:表面光沢むらなく、かつ荒れ、ウネリなし、△:表面光沢むらあり、ま

たは荒れ、ウネリあり。×：表面光沢むらあり、かつ荒れ、ウネリあり。

【0113】引張強度（単位： $10^2 \text{ kg/cm}^2$ ）；JIS K7113に準拠。

曲げ強度（単位： $10^2 \text{ kg/cm}^2$ ）および曲げ弾性率（単位： $10^2 \text{ kg/cm}^2$ ）；JIS K7203に準拠。

アイソット衝撃強度（ノッチ付き）（単位： $\text{kg/cm}$ ）；JIS K7110に準拠。

【0114】耐水性（単位：%）；平板成形品を $50^\circ\text{C}$ の温水中に7日間浸漬した後の引張強度保持率で評価。残渣の形状保持性；○：変形少ない、×：変形大～形状保持できず。

残渣の強度；○：強固である、×：脆く強度なし。

発煙性；◎：最大発煙量が30未満、○：最大発煙量が30以上50未満、△：最大発煙量が50以上100未満、×：最大発煙量が100以上。

【0115】[例2～4]例1の被覆ガラス繊維B<sub>1</sub>をB<sub>2</sub>、B<sub>3</sub>、D<sub>1</sub>に代えた組成物について、例1と同様にして平板成形品を作製し、各種評価をした。結果を表3に示す。

【0116】[例5～9]例1の低融点ガラスC<sub>1</sub>をC<sub>2</sub>～C<sub>6</sub>に代えた組成物について、例1と同様にして平板成形品を作製し、各種評価をした。結果を表4に示す。

【0117】[例10、11]例1にさらに水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムを加えた組成物について、例1と同様にして平板成形品を作製し、各種評価をした。結果を表4に示す。

【0118】[例12]例1の被覆ガラス繊維B<sub>1</sub>を加えない組成物について、例1と同様にして平板成形品を作製し、各種評価をした。結果を表5に示す。

【0119】[例13、14]例1の被覆ガラス繊維B<sub>1</sub>をD<sub>1</sub>、E<sub>1</sub>に代えた組成物について、例1と同様にして平板成形品を作製し、各種評価をした。結果を表5に示す。

【0120】[例15]例1の被覆ガラス繊維B<sub>1</sub>を被覆樹脂を被覆しないチップドストランド状ガラス繊維に代えた組成物について、例1と同様にして平板成形品を作製し、各種評価をした。結果を表5に示す。

【0121】[例16]例1の低融点ガラスC<sub>1</sub>を加えない組成物について、例1と同様にして平板成形品を作製し、各種評価をした。結果を表5に示す。

【0122】

【表1】

被覆 ガラス 繊維	成 分					溶融粘度 ボイズ
	a <sub>1</sub>	b <sub>1</sub>	c <sub>1</sub>	d <sub>1</sub>	e <sub>1</sub>	
B <sub>1</sub>	40	60	2.5	0	0	95
B <sub>2</sub>	20	80	2.5	0	0	52
B <sub>3</sub>	40	60	2.5	5	0	120
D <sub>1</sub>	0	0	0	0	100	750
E <sub>1</sub>	100	0	2.5	5	0	2120
E <sub>2</sub>	0	100	2.5	5	0	35

【0123】

【表2】

低融点ガラス	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	24.2	25.9	32.9	19.7	0.9
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.7	10.4	-	10.0	17.3
Li <sub>2</sub> O	4.9	5.2	10.0	-	3.5
Na <sub>2</sub> O	5.6	6.0	10.0	27.6	12.6
K <sub>2</sub> O	5.6	6.0	10.0	0.1	-
CaO	-	-	-	0.2	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.7	1.8	2.1	21.3	1.4
SiO <sub>2</sub>	-	-	-	0.6	26.4
TiO <sub>2</sub>	-	-	-	-	1.7
F	-	-	-	20.5	31.4
ZnO	40.3	-	35.0	-	4.8
FeO	-	43.2	-	-	-
SO <sub>3</sub>	8.0	1.5	-	-	-

【0124】

【表3】

例	1	2	3	4
(A) A <sub>1</sub>	100	100	100	100
(B) B <sub>1</sub>	50	-	-	-
B <sub>2</sub>	-	50	-	-
B <sub>3</sub>	-	-	50	-
D <sub>1</sub>	-	-	-	50
(C) C <sub>1</sub>	110	110	110	110
成形性 負荷 (A)	10	9	11	10
吐出量 (g/分)	64	68	65	60
強度物性 引張強度	5.1	5.2	5.0	5.1
曲げ強度	7.5	7.2	9.0	7.3
曲げ弾性率	9.0	7.0	9.9	7.5
衝撃強度	7.8	6.6	9.0	6.9
耐水性	98	98	98	98
表面外観	○	○	○	○
ガラス繊維分散性	○	○	○	○
難燃性 残渣の形状保持性	○	○	○	○
残渣の強度	○	○	○	○
発煙性	○	○	○	○

【0125】

【表4】

例	5	6	7	8	9	10	11
(A) A <sub>1</sub>	100	100	100	100	100	100	100
(B) B <sub>1</sub>	50	50	50	50	50	50	50
(C) C <sub>1</sub>	-	-	-	-	-	55	55
C <sub>2</sub>	110	-	-	-	-	-	-
C <sub>3</sub>	-	110	-	-	-	-	-
C <sub>4</sub>	-	-	110	-	-	-	-
C <sub>5</sub>	-	-	-	110	-	-	-
C <sub>6</sub>	-	-	-	-	110	-	-
(発煙抑制剤)							
水酸化アルミニウム	-	-	-	-	-	55	-
水酸化マグネシウム	-	-	-	-	-	-	55
成形性 負荷(A)	11	11	12	11	11	13	12
吐出量(g/分)	60	60	58	60	60	65	63
強度物性 引張強度	5.1	4.5	4.0	5.0	4.3	3.8	4.0
曲げ強度	7.0	8.1	7.9	7.2	8.1	7.2	7.3
曲げ弾性率	9.3	9.0	9.3	8.1	9.9	8.9	9.9
衝撃強度	7.5	8.2	7.0	6.5	8.0	6.1	7.0
耐水性	98	98	98	98	91	98	98
表面外観	○	○	△	△	○	○	○
ガラス繊維分散性	○	○	○	○	○	○	○
難燃性 残渣の形状保持性	○	○	○	○	○	○	○
残渣の強度	○	○	○	○	○	○	○
発煙性	○	△	△	△	○	○	○

【0126】

【表5】

例	12	13	14	15	16
(A) A <sub>1</sub>	100	100	100	100	100
(B) B <sub>1</sub>	-	-	-	-	50
D <sub>1</sub>	-	50	-	-	-
E <sub>1</sub>	-	-	50	-	-
ガラス繊維	-	-	-	40	-
(C) C <sub>1</sub>	110	110	110	110	-
成形性 負荷(A)	11	20	7	25	10
吐出量(g/分)	60	35	70	30	66
強度物性 引張強度	2.9	3.0	3.1	3.3	7.8
曲げ強度	6.5	7.0	6.0	7.1	11.2
曲げ弾性率	6.0	7.5	7.9	7.9	5.9
衝撃強度	1.9	5.0	6.0	3.0	14.1
耐水性	95	88	78	88	98
表面外観	△	×	×	×	○
ガラス繊維分散性	-	×	○	×	○
難燃性 残渣の形状保持性	×	△	○	△	○
残渣の強度	-	○	○	○	×
発煙性	○	△	○	○	×

## 【0127】

【発明の効果】重合体(a)、重合体(b)およびペルオキシド(c)を含む成分を溶融して得られる樹脂で被覆された被覆ガラス繊維と塩化ビニル系重合体を配合することにより、重合体(b)による滑性作用で塩化ビニル系樹脂の溶融特性が著しく向上するとともに重合体(a)によるマトリックス樹脂である塩化ビニル系重合体での分散性の向上およびガラス繊維との界面接着力強化との相乗効果により、従来技術では達成できなかった強度、耐衝撃性、弾性率、耐水性、表面外観性および成形性が著しく改良された塩化ビニル系樹脂組成物が得られる。

【0128】また、上記のガラス繊維を被覆した樹脂の

代わりに、重合連鎖(X)および重合連鎖(Y)を同一分子内に有する共重合体(e)の樹脂で被覆された被覆ガラス繊維を配合することによっても、成形性が著しく改良された塩化ビニル系樹脂組成物が得られる。

【0129】また、上記、成形性改良効果により成形時の無機繊維の破損を抑えうるため、マトリックス樹脂中に無機繊維を長い状態で残すことができる。このため、繊維による補強効果が現れ、加熱時のマトリックス樹脂の変形を抑えると同時に、低融点ガラスが無機繊維のバイナダーとして作用し、火災などのきわめて高温度条件に曝されても、変形が少なく強固な残渣となり、非常に優れた防火性能を示す。

## フロントページの続き

(51) Int.CI. <sup>6</sup> C 08 L 33/10 33/20	識別記号 L J B L J N	府内整理番号 F I C 08 L 33/10 33/20	技術表示箇所 L J B L J N
--	------------------------	--	--------------------------

(72)発明者 小沢 茂幸  
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社中央研究所内